




POLYAMIC ACID COMPOSITION, LIQUID CRYSTAL ORIENTATION FILM, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

Patent number: JP11193347
Publication date: 1999-07-21
Inventor: TANIOKA SATOSHI; MURATA SHIZUO; SHIMIZU ITSUO; ITO KAZUMI
Applicant: CHISSO CORP
Classification:
 - **International:** C08L79/08; C08G73/10; G02F1/1337
 - **European:**
Application number: JP19970368093 19971229
Priority number(s):

Also published as:

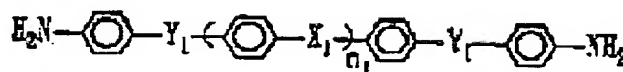
 WO9934252 (A1)
 EP1042701 (A1)
 US6316574 (B1)

Report a data error here

Abstract of JP11193347

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyamic acid composition having a large pretilt angle and improved reliability by mixing a polyamic acid comprising an acid component containing aliphatic and/or alicyclic tetracarboxylic acid dianhydrides and a specified aromatic diamine with a polyamic acid comprising an acid component containing an aromatic tetracarboxylic acid dianhydride and a diamine.

SOLUTION: This composition is obtained by mixing 50-95 wt.% polyamic acid obtained by reacting an acid component containing an aliphatic tetracarboxylic acid dianhydride and/or an alicyclic tetracarboxylic acid dianhydride with an amine component based on an aromatic diamine of the formula [Y1 is O or CH2; X1 is a single bond, O, C(CH3)2, C(CF3)3, S, SO2, or a 1-6C linear alkyl; and n1 is 0-2] with 50-5 wt.% polyamic acid obtained by reacting an acid component containing at least 50 mol.% aromatic tetracarboxylic acid dianhydride with an amine component containing a diamine having as a side chain a group which enables a liquid crystal to show a large pretilt angle.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-193347

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月21日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 L 79/08
C 0 8 G 73/10
G 0 2 F 1/1337
識別記号
5 2 5

F I
C 0 8 L 79/08 A
C 0 8 G 73/10
G 0 2 F 1/1337 5 2 5

審査請求 未請求 請求項の数17 F D (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平9-368093

(22) 出願日 平成9年(1997)12月29日

(71) 出願人 000002071
チッソ株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
(72) 発明者 谷岡 聡
千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地
(72) 発明者 村田 鎮男
千葉県市原市権津545番地9
(72) 発明者 清水 五男雄
千葉県市原市辰巳台東3丁目27番地の2
(72) 発明者 伊藤 和美
千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地
(74) 代理人 弁理士 野中 克彦

(54) 【発明の名称】 ポリアミド酸組成物、液晶配向膜、および液晶表示素子

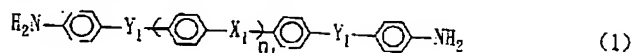
(57) 【要約】

【課題】 液晶表示素子において、リバースドメイン防止等の目的のための適度なプレチルト角を有し、かつ電気特性に優れた液晶表示素子を得ること。

【課題を解決するための手段】 電気特性に優れたポリアミド酸Aと側鎖を有するポリアミド酸BとをA/Bが50/50~95/5(重量比)に混合されたポリアミド酸組成物による。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気特性に優れたポリイミドを与えるポリアミド酸Aと側鎖を有するジアミンを用いたポリアミド酸Bとからなるポリアミド酸組成物において、ポリアミド酸Aが、脂肪族テトラカルボン酸二無水物及び脂環



(式中、各Y₁は独立に酸素原子またはCH₂基であり、各X₁は独立に単結合、酸素原子、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、S、SO₂または炭素数1～6の直鎖状アルキル基であり、n₁は0～2である。)

ポリアミド酸Bが、少なくとも1種の芳香族系テトラカルボン酸二無水物を50モル%以上含む酸成分と、側鎖に液晶のプレチルト角を大きくすることのできる基を有する少なくとも1種のジアミンを含有するアミン成分からなるポリアミド酸であり、ポリアミド酸Aに対するポリアミド酸Bの組成割合A/Bが50/50～95/5

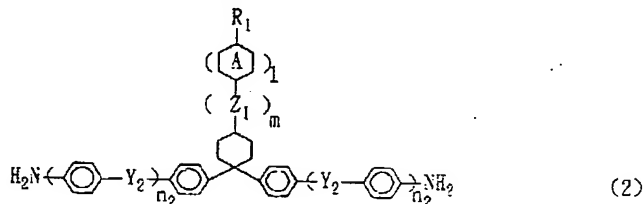
式テトラカルボン酸二無水物から選択される少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物を含む酸成分と、下記式(1)で示される少なくとも1種の芳香族ジアミンを主体とするアミン成分からなるポリアミド酸であり、

【化1】

(重量比)であるポリアミド酸組成物。

【請求項2】 ポリアミド酸Bにおいて側鎖に液晶のプレチルト角を大きくすることのできる基を有するジアミンが一般式(2)及び(3)で示されるジアミンのうちの少なくとも1種からなるジアミン、あるいは該ジアミンと前記一般式(1)及び一般式(4)で示されるジアミンのうちの少なくとも1種のジアミンである請求項1に記載のポリアミド酸組成物。

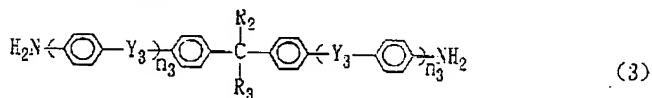
【化2】



(式中、R₁は水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、Z₁はCH₂基であり、mは0～2であり、環Aはベンゼン環またはシクロヘキサン環であり、1は

0または1であり、各Y₂は独立に酸素原子またはCH₂基であり、各n₂は独立に0または1である。)

【化3】



(式中、各Y₃は独立に酸素原子またはCH₂基であり、R₂、R₃は独立に水素原子、炭素数1～12のアルキル基またはパーフルオロアルキル基であり、少なくとも一

方は炭素数3以上のアルキル基、またはパーフルオロアルキル基である。各n₃は独立に0または1である。)

【化4】



(式中、X₂は脂肪族の2価の基であり、各R₄は独立に水素原子またはCH₃であり、a、bは1～2である。)

【請求項3】 ポリアミド酸Aにおいて、テトラカルボン酸二無水物が脂環式テトラカルボン酸二無水物と脂肪族テトラカルボン酸二無水物を含む酸成分であり、一般式(1)で示されるジアミンのY₁がCH₂であり、各X₁が独立に単結合、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂または炭素数1～6の直鎖状アルキル基であり、n₁が0～2である請求項(2)に記載されたポリアミド酸組成物。

【請求項4】 ポリアミド酸Aにおいて脂肪族テトラカルボン酸二無水物/脂環式テトラカルボン酸二無水物の

割合が90/10～30/70(モル比)であり、一般式(1)において各Y₁は独立にCH₂基であり、各X₁は独立に単結合、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂または炭素数1～6の直鎖状アルキル基であり、n₁は0～2である請求項(2)に記載されたポリアミド酸組成物。

【請求項5】 ポリアミド酸Aにおいて脂肪族テトラカルボン酸二無水物がブタンテトラカルボン酸二無水物であり、脂環式テトラカルボン酸二無水物がシクロブタンテトラカルボン酸二無水物であり、一般式(1)においてY₁はCH₂基であり、各X₁は独立に単結合、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂または炭素数1～6の直鎖状アルキル基であり、n₁は0～2であり、ポリアミド酸Bの芳香族系テトラカルボン酸二無水物がピロメリット酸二

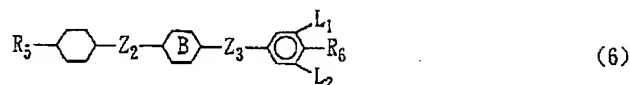
無水物である請求項(2)に記載されたポリアミド酸組成物。

【請求項6】 ポリアミド酸Aが、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物とブタンテトラカルボン酸二無水物を含む酸成分であり、アミン成分が一般式(1)において各 X_1 は独立に単結合、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ または炭素数1～6の直鎖状アルキル基であり、 n_1 は0～2であり、ポリアミド酸Bにおいて芳香族系テトラカルボン酸二無水物がピロメリット酸二無水物である請求項(2)に記載されたポリアミド酸組成物。

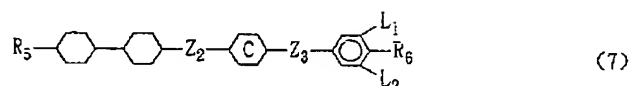
【請求項7】 ポリアミド酸Aにおいて脂肪族テトラカルボン酸二無水物がブタンテトラカルボン酸二無水物であり、脂環式テトラカルボン酸二無水物がシクロブタンテトラカルボン酸二無水物であり、前者と後者の割合が90/10～30/70(モル比)であり、一般式(1)



(5)



(6)



(7)

(式中、 R_5 は炭素数1～10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は—O—または—CH=CH—で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく； R_6 はフッ素原子、塩素原子、—OCF₃、—OCF₂H、—CF₃、—CF₂H、—CFH₂、—OCF₂CF₂Hまたは—OCF₂CFHCF₃を示し； L_1 および L_2 はそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子を示し； Z_2 および Z_3 はそれぞれ独立して1, 2-エチレン、1, 4-ブチレン、—COO—、—CF₂O—、—OCF₂—、—CH=CH—または単結合を示し；環Bはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 3-ジオキサン

において Y_1 はCH₂基であり、各 X_1 は独立に単結合、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ または炭素数1～6の直鎖状アルキル基であり、 n_1 は0～2であり、ポリアミド酸Bにおいて芳香族系テトラカルボン酸二無水物がピロメリット酸二無水物である請求項(2)に記載されたポリアミド酸組成物。

【請求項8】 請求項1～7記載の組成物から得られたポリイミドを含有する液晶表示素子用配向膜。

【請求項9】 請求項8記載の液晶表示素子用配向膜を用いた液晶表示素子。

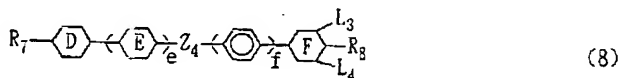
【請求項10】 請求項9記載の液晶表示素子において、液晶組成物が一般式(5)、(6)および(7)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。

【化5】

—2, 5-ジイルまたは水素原子がフッ素原子に置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示し；環Cはトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは水素原子がフッ素原子に置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示し；また、これらの化合物を構成する原子は、その同位体で置換されていてもよい。）

【請求項11】 請求項9記載の液晶表示素子において、液晶組成物が一般式(8)および(9)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。

【化6】



(8)



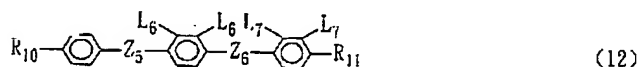
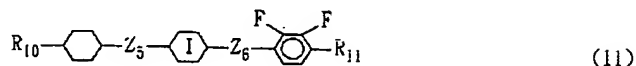
(9)

(式中、 R_7 および R_9 はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は—O—または—CH=CH—で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく； R_8 は—CN基または—C≡C—CNを示し；環Dはトランス-1, 4-シクロヘキ

シレン、1, 4-フェニレン、1, 3-ジオキサン—2, 5-ジイルまたはビリミジン—2, 5-ジイルを示し；環Eはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、水素原子がフッ素原子に置換されていてもよい1, 4-フェニレン、またはビリミジン—2, 5-ジイルを示し；環Fはトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-

ーフェニレンを示し； Z_4 は1，2-エチレン、-COO-または単結合を示し； L_3 、 L_4 および L_5 はそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子を示し；e、fおよびgはそれぞれ独立して0または1を示す。）

【請求項12】 請求項9記載の液晶表示素子におい



（式中、 R_{10} および R_{11} はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は-O-または-CH=CH-で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく；環Gおよび環Iはそれぞれ独立して、トランス-1，4-シクロヘキシレンまたは1，4-フェニレンを示し； L_6 および L_7 はそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子を示すが同時に水素原子を示すことはなく； Z_5 および Z_6 はそれぞれ独立して

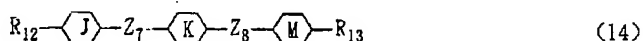
て、液晶組成物が一般式(10)、(11)および(12)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。

【化7】

1，2-エチレン、-COO-または単結合を示す。）

【請求項13】 請求項9記載の液晶表示素子において、液晶組成物が前記一般式(5)、(6)および(7)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第二成分として、一般式(13)、(14)および(15)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。

【化8】



（式中、 R_{12} および R_{13} はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は-O-または-CH=CH-で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく；環J、環Kおよび環Mはそれぞれ独立して、トランス-1，4-シクロヘキシレン、ビリミジン-2，5-ジイルまたは水素原子がフッ素原子に置換されていてもよい1，4-フェニレンを示し； Z_7 および Z_8 はそれぞれ独立して1，2-エチレン、-C≡C-、-COO-、-CH=CH-または単結合を示す。）

【請求項14】 請求項9記載の液晶表示素子において、液晶組成物が前記一般式(8)および(9)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第二成分として、前記一般式(13)、(14)および(15)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。

【請求項15】 請求項9記載の液晶表示素子におい

て、液晶組成物が前記一般式(10)、(11)および(12)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第二成分として、前記一般式(13)、(14)および(15)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。

【請求項16】 請求項9記載の液晶表示素子において、液晶組成物が前記一般式(5)、(6)および(7)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第二成分として、前記一般式(8)および(9)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第三成分として、前記一般式(13)、(14)および(15)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。

【請求項17】 請求項10～16記載の液晶表示素子において、液晶組成物に、さらに1種以上の光学活性化合物を含有することを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子材料分野において使用される、電気特性、信頼性に優れたポリアミド酸組成物に関するものである。その用途として、配向膜、保護膜、絶縁膜等として使用できる。とりわけ、液晶表示素子用配向膜として最適である。

【0002】

【背景技術】液晶表示素子は、現在ネマチック液晶を用いた表示素子が主流であり、90°ツイストしたTN型液晶素子、通常180°以上ツイストしたSTN型液晶素子、薄膜トランジスタを使用したTFT型液晶素子、さらに昨今では、視角特性を改良した横電界型のIPS(In-Plane Switching)型液晶素子等の種々の駆動方式による液晶表示素子が実用化されている。液晶表示素子の進展は単にこれらの方式の進展のみならず液晶表示素子の特性向上に向けてその周辺材料での改良も活発に行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】液晶表示素子が各分野で使用されるにつれて、液晶表示素子に要求される特性がより高性能になりつつある。これらの性能の中には、液晶のプレチルト角に代表される液晶の配向性に対する要求、消費電流値、電圧保持率、残留電荷等の液晶素子の電気特性に対する要求、あるいはこれらの特性の長期使用における信頼性に対する要求などが挙げられる。

【0004】これらの特性の中で液晶のプレチルト角については、液晶素子の駆動方式により異なっている。例えば、液晶が90°ツイストしているTN型液晶表示素子あるいはTFT型液晶表示素子では1〜6度程度、ツイスト角が大きいSTN型液晶表示素子では3〜8度程度のプレチルト角が必要である。また、プレチルト角だけでなく配向均一性、配向安定性あるいは液晶-配向膜界面のアンカリングエネルギー等の液晶の配向性に関する特性についても液晶素子の性能に大きく関わってくるため重要である。さらに、液晶表示素子の製造行程におけるこれらの特性のプロセスマージンも重要であり、配向剤の塗布後における溶媒の乾燥条件、ポリアミド酸のイミド化処理条件（通常、加熱処理を行うことによりイミド化されている）、あるいは、液晶注入後のアニール処理条件等によって、プレチルト角や液晶の配向性が変化するようでは大きな問題となる。

【0005】STN型液晶表示素子、特に携帯機器分野で用いられる低電圧タイプのものについては、液晶表示素子の駆動電圧が低いため消費電流値に対する要求が重要である。すなわち、液晶素子の消費電流値が大きくなると相対的に液晶にかかる電圧が低下するため、液晶分子の立ち上がりが不十分となりコントラストが低下する。また、低電圧タイプの液晶表示素子においては、液晶表示素子の長期使用中におこる消費電流値の変化（信頼性）も重要である。STN型表示素子では表示のON

—OFFをわずかな電位差でおこなっているため、素子の消費電流値が変化してしまうと液晶に印加される電圧にも変化が起こり正常な駆動ができなくなる。極端な場合、長時間駆動により液晶表示素子の画像が全く表示されない現象さえ発生する。

【0006】一方TFT型液晶表示素子については、特に電圧保持率、残留電荷に対する要求が重要である。電圧保持率が低いとフィールド期間中に液晶にかかる電圧が低下し、コントラストが低下する問題が発生する。また、残留電荷が大きい場合は電圧印加後に電圧をOFFにしても電荷が残ったままの状態になり、消去されるべき像が残像として残ってしまう。TFT型液晶表示素子において、この残像現象はかなり重要な問題の1つである。

【0007】本発明は、前述した液晶表示素子に要求される特性の中で、適度なプレチルト角を有し、消費電流値が小さく、かつプレチルト角や消費電流値の長期信頼性の高い液晶表示素子を得るための液晶配向膜を提供することを課題とするものである。

【0008】例えば、安定した液晶配向性、プレチルト角を有し、かつ良好な電気光学特性を示す液晶配向剤については、特開平07-120768号公報に脂肪族系のテトラカルボン酸二無水物を必須成分とするポリアミド酸と芳香族系のテトラカルボン酸二無水物を必須成分とするポリアミド酸を含有する配向剤が開示されている。

【0009】しかしながら、該引例では液晶のプレチルト角を大きくすることのできる基を有するジアミン成分が記載されていないため、適度なプレチルト角を得ることが困難であった。すなわち、該引例の方法では、適度なプレチルト角、電気特性およびそれらの特性の信頼性を同時に合わせ持つ材料を得ることは困難であった。また、特にシロキサン系のジアミンが優れているとの記載があるが、プレチルト角が小さく液晶配向性に問題があった（本願比較例参照）。

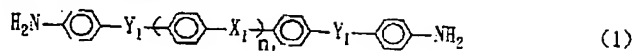
【0010】

【課題を解決するための手段】前記記載の問題点を解決するための手段として、ポリアミド酸に使用されるテトラカルボン酸およびジアミンの構造とポリアミド酸の組み合わせについて、鋭意検討した結果、液晶表示素子に使用される液晶配向膜のポリマー成分が下記記載の特定のテトラカルボン酸二無水物と特定のジアミン成分を選択して用いたポリアミド酸Aおよびポリアミド酸Bを含有する配向剤によって達成できることを見いだした。

【0011】すなわち、本願は以下の構成よりなる。

[1] 電気特性に優れたポリイミドを与えるポリアミド酸Aと側鎖を有するジアミンを用いたポリアミド酸Bとからなるポリアミド酸組成物において、ポリアミド酸Aが、脂肪族テトラカルボン酸二無水物及び脂環式テトラカルボン酸二無水物から選択される少なくとも1種の

テトラカルボン酸二無水物を含む酸成分と、下記式
(1)で示される少なくとも1種の芳香族ジアミンを主
体とするアミン成分からなるポリアミド酸であり、



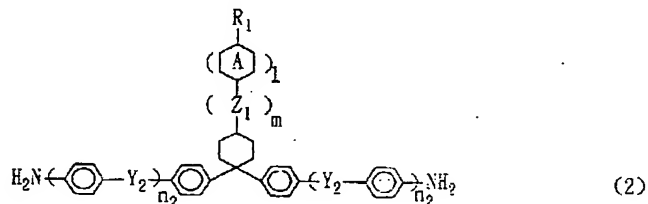
【0013】(式中、各Y₁は独立に酸素原子またはC
H₂基であり、各X₁は独立に単結合、酸素原子、C(C
H₃)₂、C(CF₃)₂、S、SO₂または炭素数1~6
の直鎖状アルキル基であり、n₁は0~2である。)
ポリアミド酸Bが、少なくとも1種の芳香族系テトラカ
ルボン酸二無水物を50モル%以上含む酸成分と、側鎖
に液晶のプレチルト角を大きくすることのできる基を有
する少なくとも1種のジアミンを含有するアミン成分か
らなるポリアミド酸であり、ポリアミド酸Aに対するポ
リアミド酸Bの組成割合A/Bが50/50~95/5

【0012】
【化9】

(重量比)であるポリアミド酸組成物。

【0014】[2] ポリアミド酸Bにおいて側鎖に液
晶のプレチルト角を大きくすることのできる基を有する
ジアミンが一般式(2)及び(3)で示されるジアミン
のうちの少なくとも1種からなるジアミン、あるいは該
ジアミンと前記一般式(1)及び一般式(4)で示され
るジアミンのうちの少なくとも1種のジアミンである
[1]項に記載のポリアミド酸組成物。

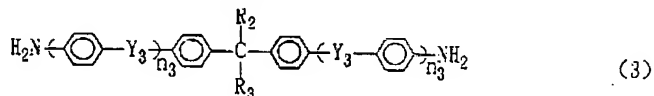
【0015】
【化10】



【0016】(式中、R₁は水素原子または炭素数1~
12のアルキル基であり、Z₁はC H₂基であり、mは0
~2であり、環Aはベンゼン環またはシクロヘキサン環
であり、1は0または1であり、各Y₂は独立に酸素原

子またはC H₂基であり、各n₂は独立に0または1であ
る。)

【0017】
【化11】



【0018】(式中、各Y₃は独立に酸素原子またはC
H₂基であり、R₂、R₃は独立に水素原子、炭素数1~
12のアルキル基またはパーフルオロアルキル基であ
り、少なくとも一方は炭素数3以上のアルキル基、また

はパーフルオロアルキル基である。各n₃は独立に0ま
たは1である。)

【0019】
【化12】



【0020】(式中、X₂は脂肪族の2価の基であり、
各R₄は独立に水素原子またはC H₃であり、a、bは1
~2である。)

【0021】[3] ポリアミド酸Aにおいて、テトラ
カルボン酸二無水物が脂環式テトラカルボン酸二無水物
と脂肪族テトラカルボン酸二無水物を含む酸成分であ
り、一般式(1)で示されるジアミンのY₁がC H₂であ
り、各X₁が独立に単結合、C(C H₃)₂、C(C F₃)₂または炭素数1~6の直鎖状アルキル基であり、
n₁が0~2である[2]項に記載されたポリアミド酸
組成物。

【0022】[4] ポリアミド酸Aにおいて脂肪族テ

トラカルボン酸二無水物/脂環式テトラカルボン酸二無
水物の割合が90/10~30/70(モル比)であり、
一般式(1)においてY₁はC H₂基であり、各X₁は独
立に単結合、C(C H₃)₂、C(C F₃)₂または炭素数
1~6の直鎖状アルキル基であり、n₁は0~2である
請求項(2)に記載されたポリアミド酸組成物。

【0023】[5] ポリアミド酸Aにおいて脂肪族テ
トラカルボン酸二無水物がブタンテトラカルボン酸二無
水物であり、脂環式テトラカルボン酸二無水物がシクロ
ブタンテトラカルボン酸二無水物であり、一般式(1)
においてY₁はC H₂基であり、各X₁は独立に単結合、
C(C H₃)₂、C(C F₃)₂または炭素数1~6の直鎖

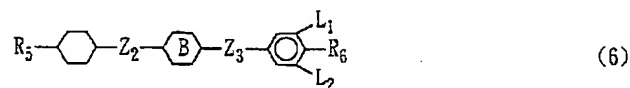
状アルキル基であり、 n_1 は0~2であり、ポリアミド酸Bの芳香族系テトラカルボン酸二無水物がピロメリット酸二無水物である請求項(2)に記載されたポリアミド酸組成物。

【0024】[6] ポリアミド酸Aが、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物とブタンテトラカルボン酸二無水物を含む酸成分であり、アミン成分が一般式(1)において Y_1 は CH_2 基であり、各 X_1 は独立に単結合、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ または炭素数1~6の直鎖状アルキル基であり、 n_1 は0~2であり、ポリアミド酸Bにおいて芳香族系テトラカルボン酸二無水物がピロメリット酸二無水物である[2]項に記載されたポリアミド酸組成物。

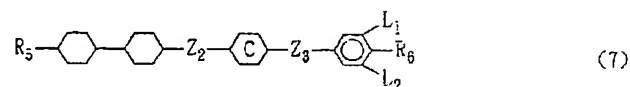
【0025】[7] ポリアミド酸Aにおいて脂肪族テトラカルボン酸二無水物がブタンテトラカルボン酸二無水物であり、脂環式テトラカルボン酸二無水物がシクロブタンテトラカルボン酸二無水物であり、前者と後者の割合が90/10~30/70(モル比)であり、一般式



(5)



(6)



(7)

【0028】(式中、 R_5 は炭素数1~10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく； R_6 はフッ素原子、塩素原子、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_2CF_2H$ または $-OCF_2CFHCF_3$ を示し； L_1 および L_2 はそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子を示し； Z_2 および Z_3 はそれぞれ独立して1, 2-エチレン、1, 4-ブチレン、 $-COO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CH-$ または単結合を示し；環Bはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 3-ジ

(1)において Y_1 は CH_2 基であり、各 X_1 は独立に単結合、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ または炭素数1~6の直鎖状アルキル基であり、 n_1 は0~2であり、ポリアミド酸Bにおいて芳香族系テトラカルボン酸二無水物がピロメリット酸二無水物である[2]項に記載されたポリアミド酸組成物。

【0026】[8] [1]~[7]項に記載の組成物から得られたポリイミドを含有する液晶表示素子用配向膜。

[9] [8]項に記載の液晶表示素子用配向膜を用いた液晶表示素子。

[10] [9]項に記載の液晶表示素子において、液晶組成物が一般式(5)、(6)および(7)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。

【0027】

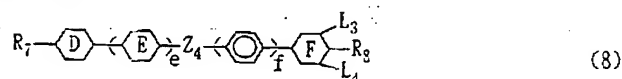
【化13】

オキサン-2, 5-ジイルまたは水素原子がフッ素原子に置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示し；環Cはトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは水素原子がフッ素原子に置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示す。)

【0029】[11] [9]項に記載の液晶表示素子において、液晶組成物が一般式(8)および(9)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。

【0030】

【化14】



(8)

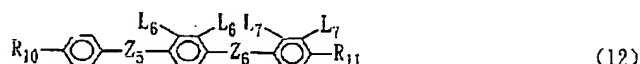
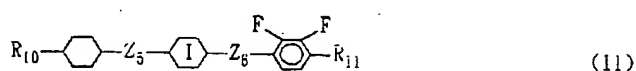


(9)

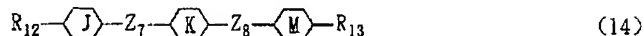
【0031】(式中、 R_7 および R_9 はそれぞれ独立して炭素数1~10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は $-O-$ または $-CH=CH-$

で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく； R_8 は $-CN$ 基または $-C\equiv C-CN$ を示し；環Dはトランス-1, 4

ーシクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、1, 3-ジ
オキサン-2, 5-ジイルまたはビリミジン-2, 5-
ジイルを示し；環Eはトランス-1, 4-シクロヘキ
シレン、水素原子がフッ素原子に置換されていてもよい
1, 4-フェニレン、またはビリミジン-2, 5-ジ
イルを示し；環Fはトランス-1, 4-シクロヘキシレン
または1, 4-フェニレンを示し；Z₄は1, 2-エチ
レン、-COO-または単結合を示し；L₃、L₄および
L₅はそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子を示



【0034】(式中、R₁₀およびR₁₁はそれぞれ独立し
て炭素数1~10のアルキル基を示し、この基中の相隣
接しない任意のメチレン基は-O-または-CH=CH-
で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水
素原子はフッ素原子で置換されてもよく；環Gおよび環
Iはそれぞれ独立して、トランス-1, 4-シクロヘキ
シレンまたは1, 4-フェニレンを示し；L₆およびL₇
はそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子を示すが
同時に水素原子を示すことはなく；Z₅およびZ₆はそれ
ぞれ独立して1, 2-エチレン、-COO-または単結



【0037】(式中、R₁₂およびR₁₃はそれぞれ独立し
て炭素数1~10のアルキル基を示し、この基中の相隣
接しない任意のメチレン基は-O-または-CH=CH-
で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水
素原子はフッ素原子で置換されてもよく；環J、環Kお
よび環Mはそれぞれ独立して、トランス-1, 4-シク
ロヘキシレン、ビリミジン-2, 5-ジイルまたは水素
原子がフッ素原子に置換されていてもよい1, 4-フェ
ニレンを示し；Z₇およびZ₈はそれぞれ独立して1, 2-
エチレン、-C≡C-、-COO-、-CH=CH-
または単結合を示す。)

【0038】[14] [9]項に記載の液晶表示素子
において、液晶組成物が前記一般式(8)および(9)
からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1

し；e、fおよびgはそれぞれ独立して0または1を示
す。)

【0032】[12] [9]項に記載の液晶表示素子
において、液晶組成物が一般式(10)、(11)およ
び(12)からなる化合物群から選択される化合物を少
なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。

【0033】

【化15】

合を示す。)

【0035】[13] [9]項に記載の液晶表示素子
において、液晶組成物が前記一般式(5)、(6)およ
び(7)からなる化合物群から選択される化合物を少な
くとも1種含有し、第二成分として、一般式(13)、
(14)および(15)からなる化合物群から選択され
る化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液
晶表示素子。

【0036】

【化16】

種含有し、第二成分として、前記一般式(13)、(1
4)および(15)からなる化合物群から選択される化
合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表
示素子。

[15] [9]項に記載の液晶表示素子において、液
晶組成物が前記一般式(10)、(11)および(1
2)からなる化合物群から選択される化合物を少なく
とも1種含有し、第二成分として、前記一般式(13)、
(14)および(15)からなる化合物群から選択され
る化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする
液晶表示素子。

【0039】[16] [9]項に記載の液晶表示素子
において、液晶組成物が前記一般式(5)、(6)およ
び(7)からなる化合物群から選択される化合物を少な

くとも1種含有し、第二成分として、前記一般式(8)および(9)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第三成分として、前記一般式(13)、(14)および(15)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。

[17] [10]～[16]項に記載の液晶表示素子において、液晶組成物に、さらに1種以上の光学活性化化合物を含有することを特徴とする液晶表示素子。

【0040】

【発明の実施の形態】液晶表示素子用配向膜において、電気特性に優れたポリアミド酸Aと液晶分子のプレチルト角を大きくできるポリアミド酸Bを溶媒と共に含有するポリアミド酸であり、ポリアミド酸Aに対するポリアミド酸Bの組成割合A/Bは50/50～95/5(重量比)の組成である。

【0041】さらに具体的には、ポリアミド酸Aのテトラカルボン酸二無水物の酸成分が少なくとも1種の脂環式テトラカルボン酸二無水物、もしくは少なくとも1種の脂肪族テトラカルボン酸二無水物、あるいは少なくとも1種の脂環式テトラカルボン酸二無水物と少なくとも1種の脂肪族テトラカルボン酸二無水物からなるテトラカルボン酸二無水物を主体とする成分である。また、ポリアミド酸Aのジアミン成分は、式(1)で示される少なくとも1種の3環～5環の芳香族ジアミンを主体とする成分である。

【0042】一方、ポリアミド酸Bのテトラカルボン酸二無水物成分は、芳香族系テトラカルボン酸二無水物の少なくとも1種を50モル%以上含むものであり、ポリアミド酸Bのジアミン成分としては、側鎖に液晶のプレチルト角を大きくすることのできる基を有する少なくとも1種のジアミン化合物を必須成分として含有する成分である。尚、本発明では特に断らない限り原料である酸及びアミン成分は1種以上を意味するものとする。

【0043】また、前述したようにポリアミド酸Aに対するポリアミド酸Bの組成割合A/Bは50/50～95/5(重量比)の範囲で好ましく用いることができるが、ポリアミド酸B成分が5%以下では液晶のプレチルト角が小さくなるため問題であり、一方ポリアミド酸Bが50重量%以上になるとプレチルト角は必ずしも大きくならず、電気特性が低下する傾向があるため問題である(図1参照)。しかしながら、電気特性に優れ、かつ適度なプレチルト角を有するポリアミド酸Bを用いた場合は、50重量%以上用いることは何ら差し支えない。

【0044】ポリアミド酸Aのテトラカルボン酸二無水物として使用できる脂環式テトラカルボン酸二無水物として具体的には、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ(2,2,2)-オクト(7)-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1,

2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3,3'-ビシクロヘキシル-1,1',2,2'-テトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フルニル)-ナフト[1,2,-c]-フラン-1,3-ジオン、3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、あるいはこれらにメチル、エチル基などの低級アルキルを一部置換した脂環式テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらの中で、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸等のテトラカルボン酸を特に好ましく用いることができる。

【0045】また、ポリアミド酸Aのテトラカルボン酸二無水物として使用できる脂肪族テトラカルボン酸二無水物として具体的には、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、ペンタンテトラカルボン酸二無水物、ヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ヘプタンテトラカルボン酸二無水物を好ましく用いることができる。

【0046】尚、ポリアミド酸Aのテトラカルボン酸二無水物成分は、脂環式テトラカルボン酸二無水物単独、脂肪族テトラカルボン酸二無水物単独、あるいは両者を併用して用いることができる。これら以外に後述する芳香族テトラカルボン酸二無水物を本発明の趣旨に反しない程度に添加することができる。この添加量は90モル%以下、好ましくは80モル%以下である。

【0047】一方、ポリアミド酸Bの芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物が好ましく用いられるが、ピロメリット酸二無水物以外にも、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン酸二無水物(2,3,6,7-ナフタレン酸二無水物等)、3,3'-4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジメチルジフェニルランテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3,3',4,4'-パーフルオロピリジンジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニ

ルスルフィンオキサイド二無水物、p-フェニレンービス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレンービス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。これらの中では、酸素、硫黄等を含むものは電気特性を悪くするためあまり好ましくないが条件によっては使用することもできる。

【0048】ポリアミド酸Bは、液晶のプレチルト角あるいは配向性を左右する成分となるため、電気特性よりもこれらの特性に重きをおくことが重要である。その意味において、脂環式テトラカルボン酸二無水物や脂肪族テトラカルボン酸二無水物は配向性にやや難点があり、特に180℃以下の低温焼成の場合は配向が崩れやすいなど問題である。この点、芳香族系のテトラカルボン酸二無水物は配向安定性に優れているため、ポリアミド酸Bの酸成分中には芳香族系のテトラカルボン酸二無水物を50モル%以上含有することが好ましい。一方で、電気特性に関しては、脂環式や脂肪族のテトラカルボン酸二無水物を用いた方がむしろ好ましい一面があるため、より電気特性重視の場合は、配向性に問題がない程度にこれらのテトラカルボン酸二無水物を併用した方が好ましいとも言える。

【0049】ポリアミド酸Aのジアミン成分としては、式(1)で示される芳香族ジアミンが用いられる。この種の3環～5環のジアミン化合物は単環または2環のものに比べて分子量が大きい。したがって、該ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物との重合反応により生成するポリアミド酸は、高分子中でのイミド基の重量分率が2環のジアミン化合物の場合よりも相対的に小さくなっている。一方、高分子中のイミド基は極性が高く液晶表示素子の電気特性を悪化させる方向に働くため、イミド基の重量分率を低減させる様な該ジアミン化合物は電気特性的に好ましいと言える。この種の3環～5環のジアミン化合物は本発明の主用途である配向膜のジアミン成分の主体となるものであり、特にポリアミド酸A成分のジアミン成分の主成分として好ましく用いられるものである。尚、 X_1 、 Y_1 は、極性の比較的小さなアルキル基、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ または単結合等の方が電気特性的に有利であるが、酸素原子、S、 SO_2 等の基であっても本発明の目的を妨げるほどのものではない。

【0050】これらの化合物を具体的に例示すると、 n_1 が0の場合の化合物として、1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4'-ビス[(4-アミノフェニル)メチル]ベンゼン、 Y_1 は CH_2 であり、 n_1 が1の場合の化合物として、4, 4'-ビス[(4-アミノフェニル)メチル]ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェニル)メチル]フェニル]エーテ

ル、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル]プロパン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル]パーフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェニル)メチル]フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェニル)メチル]フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェニル)メチル]フェニル]メタン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェニル)メチル]フェニル]エタン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェニル)メチル]フェニル]プロパン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェニル)メチル]フェニル]ブタン、1, 5-ビス[4-(4-アミノフェニル)メチル]フェニル]ペンタン、1, 6-ビス[4-(4-アミノフェニル)メチル]フェニル]ヘキサン、

【0051】 Y_1 は酸素原子であり、 n_1 が1の場合の化合物として、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 5-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ペンタン、1, 6-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサン、

【0052】 n_1 が2の場合の化合物として、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]ベンゼン、1, 4-ビス[(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル]メチル]ベンゼン、1, 4-ビス[3-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル]プロピル]ベンゼン等を挙げることができる。尚、ここに例示したもの以外でも式(1)に該当する化合物は全て本発明に含まれるものである。また、これ以外に必要なより前記式(2)、(3)及び(4)で示されるジアミンを添加することもできる。しかし、好ましくは50モル%を超える量が式(1)で示されるジアミンである。

【0053】一方、ポリアミド酸Bのジアミン成分としては、液晶分子のプレチルト角を大きくする側鎖を有するジアミン化合物の少なくとも1種を必須成分とする。この側鎖を有するジアミン成分の側鎖の意味としては、ポリイミド、あるいはポリアミド酸構造の主軸に対してラタラル方向に軸を有するジアミン成分を言い、主軸の連結基から側鎖を有する場合、あるいは主軸の芳香族や脂環式の基からラタラルを有するジアミン等が挙げられる。

【0054】側鎖に液晶のプレチルト角を大きくする基

を有する成分として具体的に例示すると、式(2)で示すジアミン化合物を挙げることができる。これらの具体的化合物を例示すると、1、mが共に0であり、 n_2 が1であり、 Y_2 が酸素原子である場合として、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕シクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-メチルシクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-エチルシクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-プロピルシクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-ブチルシクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-ペンチルシクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-ヘキシルシクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-ヘプチルシクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-オクチルシクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-ノニルシクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-デシルシクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-ウンデシルシクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-ドデシルシクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-トリデシルシクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-テトラデシルシクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-ペンタデシルシクロヘキサン等。

【0055】1、m、 n_2 が共に0である場合として、1、1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-メチルシクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-エチルシクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-プロピルシクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ブチルシクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ペンチルシクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ヘキシルシクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ヘプチルシクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-オクチルシクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ノニルシクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-デシルシクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ウンデシルシクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ドデシルシクロヘキサン、

1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-トリデシルシクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-テトラデシルシクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ペンタデシルシクロヘキサン等。

【0056】1が1であり、環Aがシクロヘキシル基であり、m、 n_2 が共に0である場合として、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-シクロヘキシルシクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-メチル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-エチル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-プロピル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ブチル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ペンチル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ヘキシル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ヘプチル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-オクチル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ノニル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-デシル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ウンデシル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ドデシル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-トリデシル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-テトラデシル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ペンタデシル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン等。

【0057】1が1であり、環Aがシクロヘキシル基であり、mが0であり、 n_2 が1であり、 Y_2 が酸素原子である場合として、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-(シクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-(4-メチルシクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-(4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-(4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキサン、1、1-ビス〔4-(4-アミノ

【0062】1、mが0であり、n₂が1であり、Y₂がCH₂である場合として、1、1-ビス(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニルシクロヘキサン、1、1-ビス(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル-4-メチルシクロヘキサン、1、1-ビス(4-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)-

4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)-4-プロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)-4-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)-4-ペンチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)-4-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)-4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)-4-オクチルシクロヘキサン等を等々挙げる事ができる。尚、ここに例示したもの以外でも式(2)に該当する化合物は全て本発明に含まれるものである。

【0063】これらの化合物の中では、例えば、m、1が0である場合、R₁が水素であるか、あるいはアルキル基の長さが短い場合は、ポリアミド酸Bの配合量とプレチルト角との関係において、ポリアミド酸Bの配合量に対するプレチルト角の立ち上がりの傾斜が緩く、平衡に達するまで比較的多くのポリアミド酸Bを要するので、アルキル基はあまり短くない方が好ましい。一方、側鎖に環構造が2環以上の場合は、R₁は水素でも良好な結果が得られる。本発明のポリアミド酸Bは、ポリアミド酸Aに比して電気特性が低下する場合は、ポリアミド酸Bを多用することは好ましくない。

【0064】プレチルト角を大きくできるジアミン化合物として、式(3)で示される化合物や芳香族系ジアミンの水素にアルキル基やメソゲン基(液晶基)が置換された化合物、あるいはその他の液晶配向膜のチルトを大きくするジアミン成分を用いることもできる。これらの成分については、既に多くのジアミン成分が特許公報等でも知られている。

【0065】本発明で使用するプレチルト角を大きくできる側鎖を有するジアミン成分について、具体例を挙げると、下記のようなジアミン化合物が使用できるが、必ずしも、ここに例示したものに限定するものではなく、本発明の効果を損なわない限り、プレチルト角を大きくする他のジアミン化合物を使用することができる。ここにおいても、Y₃の成分は、エーテル基、エステル基、ケトン基等よりも、脂肪族基の方が電気特性的に好ましい。また、R₂、R₃の炭素数が短いとポリアミド酸Bの配合量とプレチルト角の関係において、プレチルト角の立ち上がり方が緩やかになるため、少なくともR₂、R₃の一方は炭素数3以上であることが好ましい。

【0066】これらの具体例を示すと下記の化合物等を挙げることができるが、ここに例示したものの以外でも式(3)の範疇に含まれるものは全て包含されるのは言うまでもない。Y₃が酸素原子であり、n₃が1の場合の化合物として、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ペンタン、2, 2-ビス[4-(4-ア

ミノフェノキシ)フェニル]ヘキサン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘプタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]オクタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ノナン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]デカン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ウンデカン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ドデカン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]トリデカン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]テトラデカン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ペンタデカン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサデカン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘプタデカン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]オクタデカン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ノナデカン等。

【0067】Y₃がCH₂であり、n₃が1の場合の化合物として、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)ペンタン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)ヘキサン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)ヘプタン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)オクタン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)ノナン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)デカン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)ウンデカン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)ドデカン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)トリデカン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)テトラデカン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)ペンタデカン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)ヘキサデカン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)ヘプタデカン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)オクタデカン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)ノナデカン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)パーフルオロペンタン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)パーフルオロヘキサン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)パーフルオロヘプタン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)パーフルオロオクタン、2, 2-ビス-(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)パーフルオロノナン、2, 2-ビス

ー(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)パーフルオロデカン、2, 2-ビスー(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)パーフルオロウンデカン、2, 2-ビスー(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)パーフルオロドデカン、2, 2-ビスー(4-(4-アミジフェニル)メチル)フェニル)パーフルオロトリデカン、2, 2-ビスー(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)パーフルオロテトラデカン、2, 2-ビスー(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)パーフルオロペンタデカン、2, 2-ビスー(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)パーフルオロヘキサデカン、2, 2-ビスー(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)パーフルオロヘプタデカン、2, 2-ビスー(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)パーフルオロオクタデカン、2, 2-ビスー(4-(4-アミノフェニル)メチル)フェニル)パーフルオロノナデカン。

【0068】これら以外にも例えば、フェニレンジアミンに側鎖を付与した形の下記ジアミン化合物等も例示される。1, 4-ジアミノ-3-(4-アルキルシクロヘキシル)シクロヘキシルオキシ)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-3-(4-アルキルフェニル)シクロヘキシルオキシ)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-3-(4-アルキルターフェニル)オキシ)ベンゼン、1, 3-ジアミノ-5-パーフルオロアルキルベンゼン、1, 3-ジアミノ-5-(2-ジメチルパーフルオロ)エタン)ベンゼン、4-(4-トリフルオロメチルフェノキシ)2, 3-ジアミノベンゼン、4-(4-フルオロフェノキシ)1, 3-ジアミノベンゼン、4-[3-(4-ビフェニルオキシ)アルコキシ-1, 3-ジアミノベンゼン、4-[3-(4-トリフルオロメトキシビフェニル-4-オキシ)アルコキシ-1, 3-ジアミノベンゼン、1, 4-ジアミノ-(2-アルキル)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-(2, 5-ジアルキル)ベンゼン、2-アルキルオキシ-1, 4-ジアミノベンゼンあるいは、フェニレンジアミンにステロイド系の側鎖を有するジアミン化合物等も挙げることができる。

【0069】このようなフェニレンジアミン系の場合でも、側鎖を形成する基は炭素数1~2よりも、3以上の方がプレチルト角が大きくなりやすいので好ましい。前述したように、ポリアミド酸Bのジアミン成分としては液晶分子のプレチルト角を大きくする側鎖を有するジアミン化合物の少なくとも1種を必須成分とするが、例えばポリアミド酸Aに用いることのできる式(1)に示されるジアミン化合物の少なくとも1種または/および式(4)で示されるジアミン化合物の少なくとも1種を併用して使用することができる。これらの具体例を示すと下記の化合物等を挙げることができるが、ここに例示したものの以外でも式(4)の範疇に含まれるものは全て包

含されるのは言うまでもない。

【0070】 R_4 が水素の場合、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-1, 2-ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノ-1, 3-ジフェニルプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、

【0071】 R_4 がメチルの場合、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、1, 2-ビスー(4-アミノ-3-メチルフェニル)エタン、1, 3-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-2-メチルフェニル)メタン、1, 2-ビスー(4-アミノ-2-メチルフェニル)エタン、1, 3-ビス(4-アミノ-2-メチルフェニル)プロパン、等を挙げることができる。

【0072】さらに、これらのテトラカルボン酸およびジアミン以外にポリアミド酸の反応末端を形成する、モノアミン化合物、または/およびモノカルボン酸無水物を併用することも可能である。基板への密着性を良くするために、アミノシリコン化合物またはジアミノシリコン化合物を導入することもできる。アミノシリコン化合物としては、パラアミノフェニルトリメトキシシラン、パラアミノフェニルトリエトキシシラン、メタアミノフェニルトリメトキシシラン、メタアミノフェニルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0073】さらに、ジアミノシリコン化合物としては、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラフェニルシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(4-アミノブチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン等も挙げられる。

【0074】ポリアミド酸Bに用いられるジアミンは、式(1)及び式(4)で示されるジアミンと液晶のプレチルト角を大きくするジアミン(式(2)及び(3)で示されるジアミン)で構成されるが、その割合は、プレチルト角を大きくするジアミンの種類(一般に、側鎖の長いジアミン化合物が大きなプレチルトを有する)と要求されるプレチルト角によって決定されるが、通常後者が3~100モル%であるが、好ましくは20~80モル%であり、より好ましくは30~50モル%である。尚、プレチルト角を大きくするジアミン成分が電気特性を悪化させるような場合は、必要なチルトが得られる最小限の使用が好ましい。また、プレチルト角の上昇効果が大きいジアミンを用いると、該成分の使用量を少なくすることができる。

【0075】一方、ポリアミド酸Aに対するポリアミド酸Bの組成割合A/Bは50/50~95/5(重量比)の範囲で使用し得るがポリアミド酸Bの成分が少ないと、プレチルトのプロセス依存性が大きくなりやすく

なる傾向にある。従って、プレチルトのプロセス依存性と電気特性のバランスを考慮して上記組成割合にしたのである。本願発明のポリアミド酸組成物は、通常有機溶媒中に溶解させた塗布液として使用するが、塗布液中のポリアミド酸Aとポリアミド酸Bを合わせたポリマー濃度は0.1～40重量%であるが、ポリマー成分の最適濃度は、基板上に配向剤ワニスを塗布する方法によっても異なるので一概に範囲を決められない。通常行われているスピンナー法や印刷法等では、0.5～10重量%程度が好ましく用いられる。ポリマー濃度が、0.5%以下では、配向膜としての膜厚が薄くなりすぎ、また10%以上では、膜厚が厚くなりすぎるきらいがある。さらに、40%以上では、膜厚調整でポリマーを希釈する場合に粘度が高すぎて、溶媒がうまく混合出来ない等の弊害が出てきて好ましくない場合が多い。

【0076】尚、本発明の効果を損なわない限り、他のポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、可溶性ポリイミド、ポリアミドイミド等のポリマーを併用することもできる。さらに、本発明では、複数種のポリアミド酸を含有する液晶配向剤を用いているが、この配向剤は基板への塗布後は、加熱処理により、イミド化される（必ずしも100%イミド化されなければならないものではないが加熱後のイミド化率は40%以上であることが好ましい）。従って、本発明のポリアミド酸A、Bの替わりに予めイミド化した可溶性ポリイミドA、Bを用いても、同様の効果が期待されることは言うまでもない。すなわち、双方がポリアミド酸であるか、一方が可溶性ポリイミドで他方がポリアミド酸であり、あるいは双方が可溶性ポリイミドであっても良い。

【0077】本ワニスに使用される溶媒は、通常ポリアミド酸あるいは可溶性ポリイミドで使用されている溶媒を使用することができる。すなわち、ポリアミド酸に対して、親溶媒である非プロトン性極性有機溶媒（N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミドゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、N-メチルプロピオンアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、ジエチルアセトアミド、およびγ-ブチロラクトン等）で溶解されるか、若しくは、さらに塗布性改善などの目的で表面張力の低い他の溶媒系（乳酸アルキル、3-メチル、3-メトキシブタノール、テトラリン、イソホロン、エチレングリコールモノアルキルエーテル（エチレングリコールモノブチルエーテル等）、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル（ジエチレングリコールモノエチルエーテル等）、エチレングリコールモノアルキルまたはフェニルアセテート、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル（プロピレングリコールモノブチルエーテル等）、マロン酸ジアルキル（マロン酸ジエチル等）、エチレングリコールモノアルキル

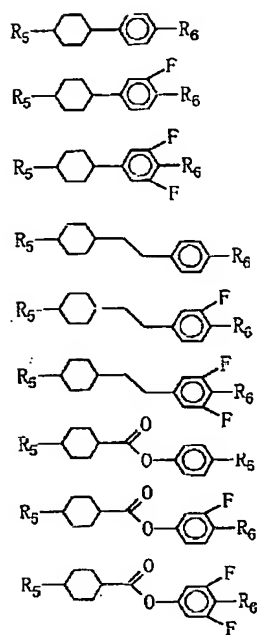
アセテート類、ジエチレングリコールモノアルキルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルアセテート類、ジプロピレングリコールモノアルキルアセテート類等）の例を挙げることができる。これらの溶媒は、先の親溶媒に対して貧溶媒的なものが多い。塗布性改善のためには、これらの溶剤を併用することが好ましい。

【0078】これらの溶媒で溶解されたワニスを液晶配向素子を形成する基板へ塗布する方法として、通常使用されている方法が使用可能である。例えば、スピンナー法、印刷法、ディッピング法、滴下法等によって塗布することが可能である。また、これらのワニスを塗布した後の溶媒の乾燥や脱水・閉環反応に要する加熱処理等においても、通常ポリアミド酸を使用している手法と同様な方法で実施することが可能である。例えば、オーブン、ホットプレート、赤外炉中等で加熱処理することが可能である。ワニスを塗布した後は、比較的低温で溶媒を蒸発させた後、150～300℃程度の温度で加熱処理することが好ましい。本発明のワニスには、イミド化を促進する等の目的で触媒を添加することも可能であり、さらに、塗布性を改良する等の目的で用いられる界面活性剤や帯電防止の目的等で用いられる帯電防止剤を添加することも可能である。あるいは、さらに、基板との密着性を向上させる為にシランカップリング剤、チタン系のカップリング剤を配合することも可能である。尚、本発明では、特に低電圧タイプのSTN型液晶素子に好ましく用いられる配向膜として発明されたものではあるが、適度なプレチルトを有する配向膜が得られるため、TFT型その他の素子用としても用いることができるのは言うまでもない。

【0079】本発明において、本配向膜と組み合わせて好ましく用いることのできる液晶組成物を具体的に例示すると、一般式（5）、（6）および（7）からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有するものを挙げることができる。これらの化合物について以下に具体例を挙げるが、式（5）、（6）及び（7）に該当するもの全てを挙げるができないので、例として挙げるものである。従って、ここに列挙していない化合物でも式（5）、（6）及び（7）に該当するものは全て本発明に含まれるものとする。

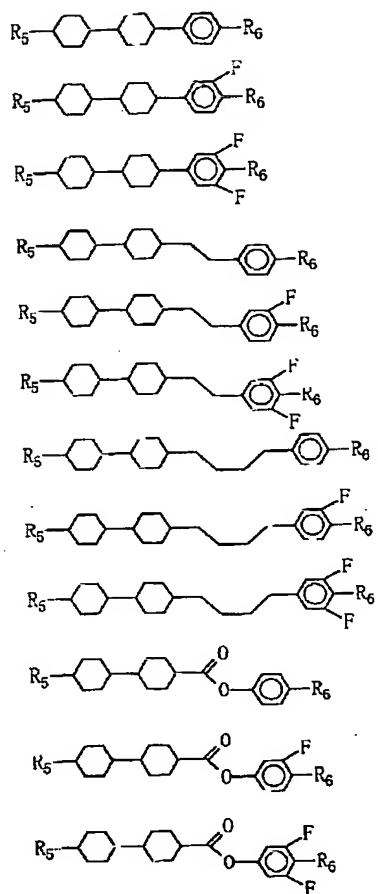
【0080】

【化17】



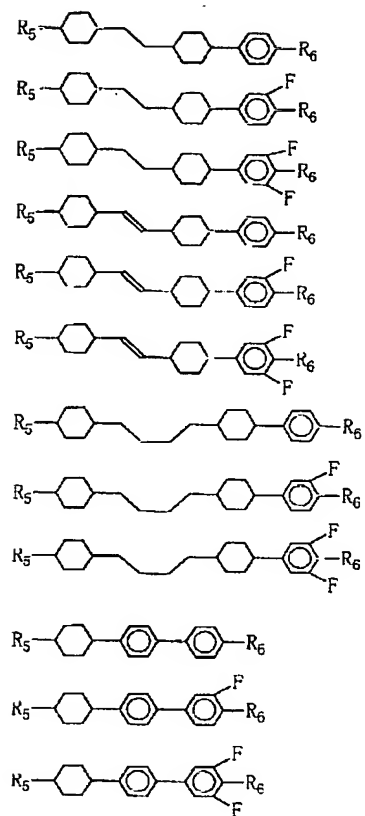
【0081】

【化18】



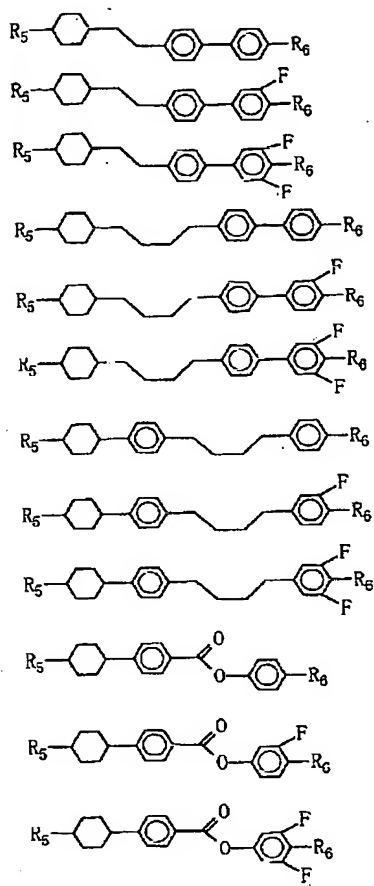
【0082】

【化19】



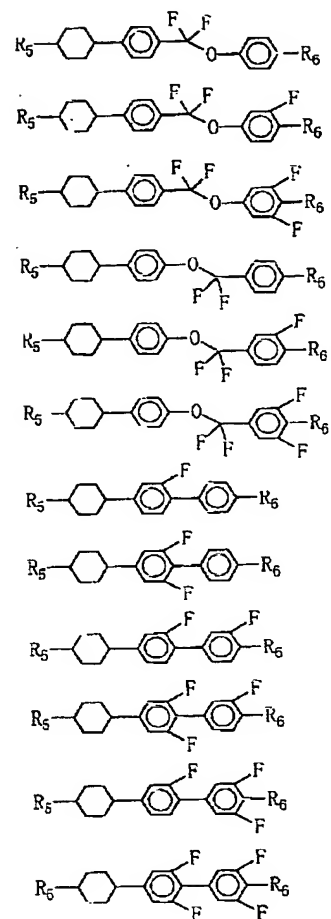
【0083】

【化20】



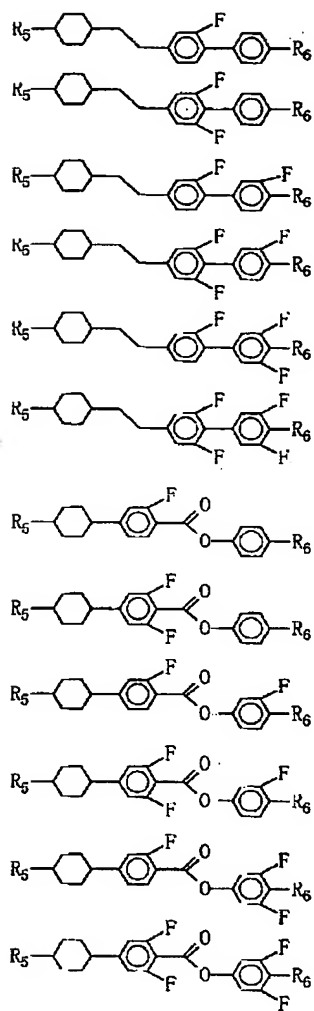
【0084】

【化21】



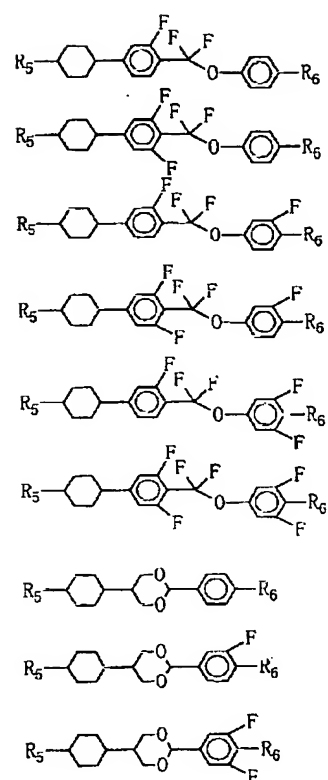
【0085】

【化22】



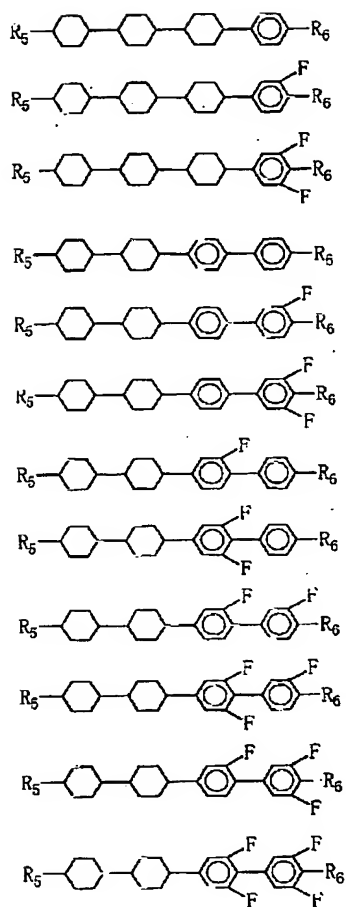
【0086】

【化23】



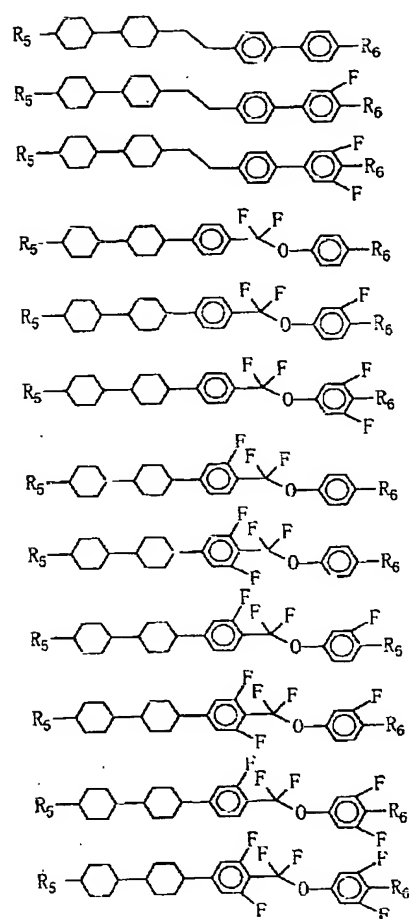
【0087】

【化24】



【0088】

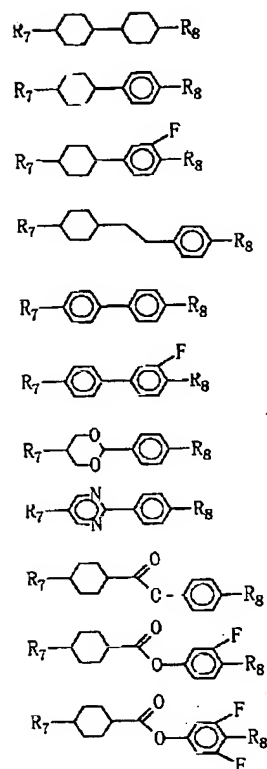
【化25】



【0089】また、一般式(8)および(9)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物を挙げることができる。これらの化合物について以下に具体例を挙げるが、式(8)及び(9)に該当するもの全てを挙げることができないので、例として挙げるものである。従って、ここに列挙していない化合物でも式(8)及び(9)に該当するものは全て本発明に含まれるものとする。

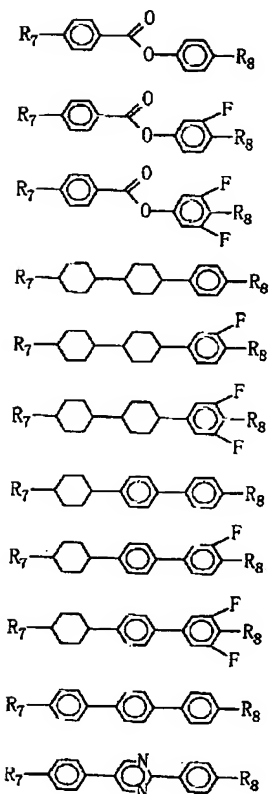
【0090】

【化26】



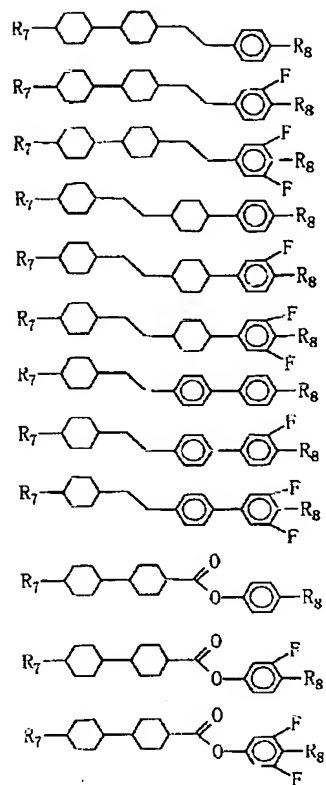
【0091】

【化27】



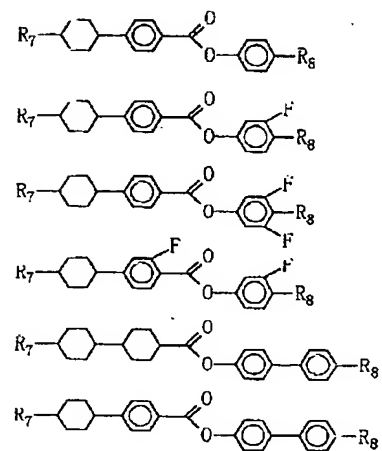
【0092】

【化28】



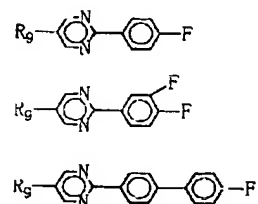
【0093】

【化29】



【0094】

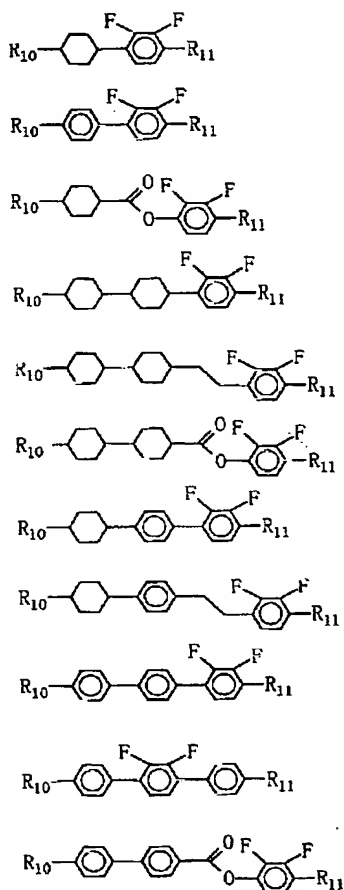
【化30】



【0095】また、一般式(10)、(11)及び(12)からなる化合物群から選ばれる化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物を挙げることができる。これらの化合物について以下に具体例を挙げるが、式(10)、(11)及び(12)に該当するもの全てを挙げることができないので、例として挙げるものである。従って、ここに列挙していない化合物でも式(10)、(11)及び(12)に該当するものは全て本発明に含まれるものとする。

【0096】

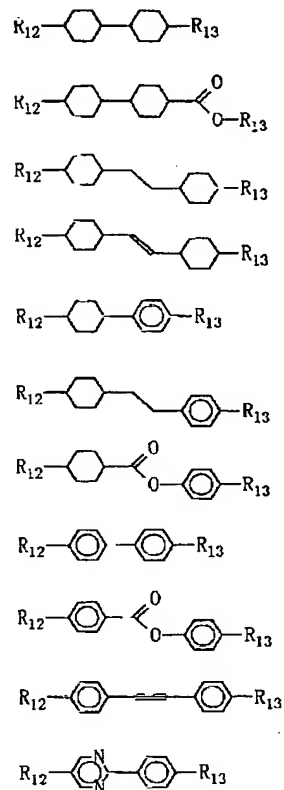
【化31】



て本発明に含まれるものとする。

【0099】

【化32】

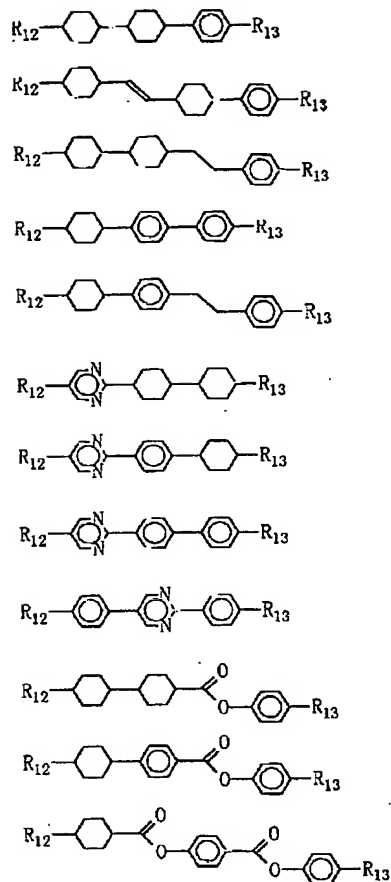


【0100】

【化33】

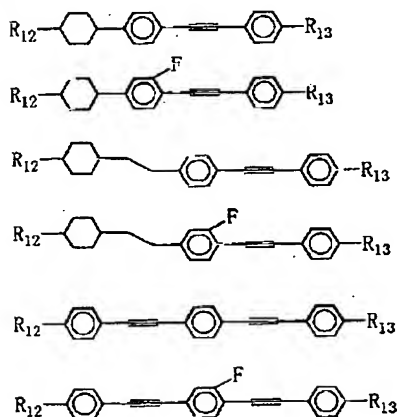
【0097】さらに、前記一般式(5)、(6)および(7)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第二成分として、一般式(13)、(14)および(15)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物を挙げることができる。

【0098】これらの化合物について以下に具体例を挙げるが、式(13)、(14)及び(15)に該当するもの全てを挙げることができないので、例として挙げるものである。従って、ここに列挙していない化合物でも式(13)、(14)及び(15)に該当するものは全



【0101】

【化34】



(テトラカルボン酸二無水物)

ピロメリット酸二無水物

シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

ブタンテトラカルボン酸二無水物

: PMDA

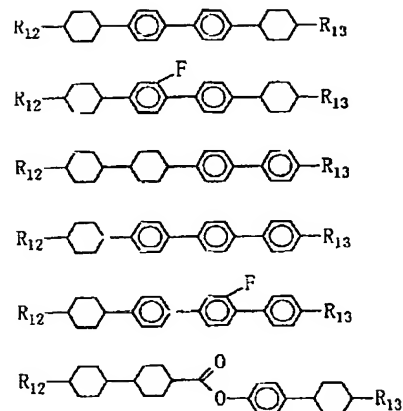
: CBDA

: BDA

(ジアミン)

1,3-ビス〔4-((4-アミノフェニル)メチル)フェニル〕プロパン

【化35】



【0103】さらに、前記一般式(8)及び(9)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第二成分として、前記一般式(13)、(14)および(15)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物を挙げることができる。さらに、前記一般式(10)、(11)および(12)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第二成分として、前記一般式(13)、(14)および(15)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物を挙げることができる。

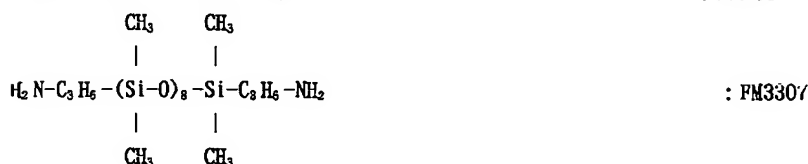
【0104】さらに、前記一般式(5)、(6)および(7)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第二成分として、前記一般式(8)および(9)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第三成分として、前記一般式(13)、(14)および(15)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物を挙げることができる。また、前記液晶組成物に1種以上の光学活性化合物を含有して使用することも何ら差し支えない。

【0105】

【実施例】(ポリアミド酸A成分、B成分および共重合系ポリアミド酸Cの合成例)ポリアミド酸A成分、B成分および共重合系ポリアミド酸Cに該当する各種ポリアミド酸の合成例を示す前に本発明で使用したテトラカルボン酸二無水物、ジアミン化合物および溶媒の名称および略号を示す。以降は本略号で記載することにする。

【0106】

2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン : DPMPP
 ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン : DPPS
 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン : DPM
 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル : DPEr
 1, 1-ビス(4-アミノフェノキシ)フェニル-4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサン : PPPCC



(溶媒成分)

N-メチル-2-ピロリドン
 ブチルセロソルブ

: NMP
 : BC

【0108】

【0109】(ポリアミド酸A1の合成例) 温度計、攪拌機、原料投入仕込み口および窒素ガス導入口を備えた200mlの四つ口フラスコにDPMPPを4.0408g、脱水NMPを44.00gを入れ、乾燥窒素気流下攪拌溶解した。反応系の温度を5~70℃に保ちながらBDAを0.9846g CBDAを0.9746gを順次添加し、5~30時間反応させた後、BC50.00gを加えてポリマー濃度が6%のポリアミド酸A1を合成した。原料の反応中に反応温度により温度が上昇する場合は、反応温度を約70℃以下に抑えて反応させた。尚、本発明の実施例では、反応中の粘度をチェックしながら反応を行い、BCを添加後のポリアミド酸の粘度が55~65mPa・s

(E型粘度計を使用。25℃)になった時点で反応を終了とし、ポリアミド酸A1を低温にて保存した。

【0110】(各種ポリアミド酸A成分、各種ポリアミド酸B成分および共重合系ポリアミド酸Cの合成例) ポリアミド酸A2~A7、ポリアミド酸B1~B11および共重合系ポリアミド酸C1、C2の合成については、合成例A1と同様の方法で合成した。すなわち、当初のポリアミド酸をNMPのみで合成し、次いでBCを加えて最終的にポリアミド酸濃度を6%に調整した。各合成例の原料モル比を表1に示す。

【0111】

【表1】

表1：合成例の原料モル比

合成例	テトラカルボン酸二無水物			ジアミン化合物						
	PMDA	CBDA	BDA	DPXPP	DPPP	DPPS	DPW	DPER	PPPC	FX3307
A1		25	25	50						
A2		25	25		50					
A3		25	25			50				
A4	50			50						
A5	25	25		50						
A6	25		25	50						
A7		25	25					50		
B1	50			32.5					17.5	
B2	50								50	
B3	50				32.5				17.5	
B4	50					32.5			17.5	
B5	50						32.5		17.5	
B6	25	25		32.5					17.5	
B7	50							32.5	17.5	
B8	50								25	25
B9		50		32.5					17.5	
B10			50	32.5					17.5	
B11	20	30		32.5					17.5	
C1	20	15	15	32.5					17.5	
C2	10	20	20	46.5					3.5	

【0112】（実施例1～5および比較例1～4）本実施例はポリアミド酸A1とポリアミド酸B1を各種割合で配合した場合のプレチルト角および電気特性について検討した結果を示す。また、本比較例はポリアミド酸A1単独系、ポリアミド酸B1単独系および共重合系ポリアミド酸C1、C2の結果を示す。

【0113】尚、本発明における優れた電気特性としては、消費電流値が小さくかつ消費電流値の長期信頼性の高いポリアミド酸を意味するが、具体的には、本発明の実施例の試験方法において、消費電流値が1.8μA以下であり、110℃、120時間の恒温加熱試験後の消費電流値の増加率が1.4倍以下であるポリアミド酸を意味する。

【0114】1) ワニスの調整

ポリアミド酸A1およびポリアミド酸B1を表2に示す組成で混合し、さらに該混合系をNMPとBCの1対1の混合溶媒で希釈して全ポリマー濃度が3%となるように調整し塗布用ワニスとした。また、比較例ではポリアミド酸を単独で使用する以外は同様の方法で塗布用ワニスを調整した。

【0115】2) プレチルト角測定用セルの作成

ITO透明電極付きガラス基板の上に塗布用ワニスをそれぞれスピナーにて塗布し、80℃にて約5分間予備焼成し、次いで200℃にて30分間加熱処理を行い、ポリアミド酸をイミド化した。次いで、配向膜を形成した前記基板の表面をラビング装置にてラビングして配向処理を行い、さらにエタノール中で5分間超音波洗浄後、フロン流水にて表面を洗浄してからオーブン中120℃で30分間乾燥した。前記基板に20μm用のギャップ材を散布し、配向膜を形成した面を内側にしてエボキシ硬化剤でシールし、ギャップ20μmのアンチパラレルセルを作成した。前記セルに液晶材料を注入し、注入口を光硬化剤で封止した。次いで、110℃で30分間加熱処理を行い、プレチルト角測定用セルとした。液晶材料として使用した液晶組成物の組成を下記に示す。この組成物はNI点：88.3℃、屈折率異方性：0.151およびしきい値電圧：1.35Vであった。

【0116】

【化36】

$C_2H_5-O-CH_2-C_6H_4-COO-C_6H_3(F)CN$	10%
$CH_3-CH=CH-C_2H_4-C_6H_4-COO-C_6H_3(F)_2CN$	10%
$C_3H_7-C_6H_4-C_6H_3(F)CN$	5%
$C_3H_7-C_6H_4-C_6H_4-CN$	8%
$C_3H_7-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_3(F)CN$	7%
$C_3H_7-C_6H_4-C_6H_4-C_4H_9$	10%
$C_3H_7-C_6H_4-C_6H_4-O-C_2H_5$	5%
$C_2H_5-C_6H_4-C \equiv C-C_6H_4-O-CH_3$	10%
$C_3H_7-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_4-CH_3$	10%
$C_3H_7-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_4-C_3H_7$	10%
$C_3H_7-C_6H_4-C_6H_3(F)-C \equiv C-C_6H_4-C_2H_5$	8%
$C_3H_7-C_6H_4-C_6H_3(F)-C \equiv C-C_6H_4-C_3H_7$	7%

【0117】3) プレチルト角の測定

液晶のプレチルト角の測定は、通常行われているクリスタルローテーション法にて測定した。

4) 電気特性評価用セルの作成

7 μ m用のギャップ材を用いて作成した以外は、プレチルト角測定用セルと同様の方法によって電気特性評価用セルを作成した。尚、電気特性評価における液晶材料もプレチルト角測定時と同じものを用いた。

5) 消費電流値の評価

前記評価用セルに10V、32Hzの矩形波を印加して

消費電流値を測定した。尚、本セルの電極面積は1cm²であった。まず消費電流値の初期値を測定し、次いで110℃、120時間の恒温加熱試験後の消費電流値を測定した。120時間後の消費電流値の値を初期値で除した値を消費電流値の経時変化比として求めた。こうして得られたプレチルト角、消費電流値の初期値および経時変化比の測定結果を表2に示す。

【0118】

【表2】

表2：各種ポリアミド酸のプリチルト角および電気特性

	ポリアミド酸	ポリマー成分の原料モル比 /モル%	プリチルト角 /度	消費電流値	
				初期値 /μA	経時 変化比
実施例1	BI/A1=5/95	A1: CBDA/BDA/DPVPP=25/25/50	6.8	1.55	1.23
実施例2	BI/A1=10/90	BI: PMDA/DPVPP/PPCC=50/32.5/17.5	7.0	1.55	1.22
実施例3	BI/A1=20/80		7.5	1.56	1.24
実施例4	BI/A1=30/70		7.5	1.65	1.28
実施例5	BI/A1=50/50		7.5	1.67	1.33
比較例1	A1	CBDA/BDA/DPVPP=25/25/50	1.9	1.54	1.22
比較例2	B1	PMDA/DPVPP/PPCC=50/32.5/17.5	7.5	1.95	2.32
比較例3	C1	PMDA/CBDA/BDA/DPVPP/PPCC =20/15/15/32.5/17.5	2.1*	—	—
比較例4	C2	PMDA/CBDA/BDA/DPVPP/PPCC =10/20/20/46.5/3.5	0.7*	—	—

*配向不良が発生した。

【0119】実施例1～5の結果から、消費電流値の初期値および経時変化比に優れ、かつ液晶のプリチルト角の小さいポリアミド酸A1（比較例1参照）と電気特性は劣るが液晶分子のプリチルト角を大きくできるポリアミド酸B1（比較例2参照）を混合することにより、消費電流値の初期値、経時変化比、および適度なプリチルト角を同時に合わせ持つ液晶配向材料が得られることがわかる。

【0120】実施例1～5の消費電流値の初期値および経時変化比においては、ポリアミド酸B1の約50%以下では殆どポリアミド酸A1と変わらない特性を示すことがわかる。一方、プリチルト角においては、ポリアミド酸B1が5%近傍で、既にポリアミド酸100%でのプリチルト角に近い値が得られている。これらの結果をまとめて図1に示す。本図より、ポリアミド酸混合割合5～50%においてプリチルト角、消費電流値の初期値および経時変化比のバランスの良い領域があることが理解できる。すなわち、本組成系において電気特性およびプリチルト角を考慮すると、好ましくはポリアミド酸B1の混合割合約10～20%近傍に最適組成があることがわかる。

【0121】比較例3および比較例4はそれぞれ実施例の混合系に代えて同一原料を用いて合成した共重合系ポリアミド酸の検討結果である。混合系の実施例1～5では6.8～7.5度の高いプリチルト角を示しているの

に対して、共重合系の比較例3および比較例4ではプリチルト角が低く配向不良まで発生していることから、共重合系では満足な特性は得られないことがわかる。

【0122】（実施例6、7および比較例5～8）本実施例および本比較例では、ポリアミド酸Bの種類をB1に固定して、B1と各種ポリアミド酸Aを配合した場合のプリチルト角および電気特性について検討した結果を示す。

1) ワニスの調整

ポリアミド酸A2～A7およびポリアミド酸B1を用い、各種ポリアミド酸Aが90重量%、B1のポリマーが10重量%となるように配合し、さらに該混合系をNMPとBCの1対1の混合溶媒で希釈して全ポリマー濃度が3%となるように調整し塗布用ワニスとした。

2) プリチルト角測定用セルの作成およびプリチルト角の測定

実施例1と同様にプリチルト角測定用セルを作成し、プリチルト角を測定した。

3) 電気特性評価用セルの作成および消費電流値の評価

実施例1と同様に電気特性評価用セルを作成し、消費電流値の初期値および経時変化比を測定した。表3に実施例6、7および比較例5～8の結果を示す。

【0123】

【表3】

表3：各種ポリアミド酸のプリチルト角および電気特性

	ポリアミド酸	ポリマー成分の原料モル比 /モル%	プリチルト角 /度	消費電流値	
				初期値 /μA	経時 変化比
実施例6	BI/A2=10/90	A2: CBDA/BDA/DPPP=25/25/50	8.5	1.62	1.23
実施例7	BI/A3=10/90	A3: CBDA/BDA/DPPS=25/25/50	8.3	1.65	1.26
比較例5	BI/A4=10/90	A4: PMDA/DPVPP=50/50	7.0	2.23	2.45
比較例6	BI/A5=10/90	A5: PMDA/CBDA/DPVPP=25/25/50	7.4	2.05	2.30
比較例7	BI/A6=10/90	A6: PMDA/BDA/DPVPP=25/25/50	7.3	2.08	2.25
比較例8	BI/A7=10/90	A7: CBDA/RDA/DPEr=25/25/50	5.6	2.56	2.88

注) B成分はすべてBIを使用 (BI: PMDA/DPVPP/PPCC=50/32.5/17.5)

【0124】実施例2および比較例5～7の結果から、

ポリアミド酸Aにおいて使用するテトラカルボン酸二無

水物成分としては、PMDAよりもCBDAあるいはBDAの方が好ましいことがわかる。また、実施例2、6、7および比較例8の結果から、ポリアミド酸Aにおいて使用するジアミン成分としては、DPEr等の2環のジアミン化合物よりも、DPMPP、DPPPやDPPS等の4環のものの方が電気特性の点で好ましいことがわかる。

【0125】(実施例8～12および比較例9～13) 本実施例および本比較例では、ポリアミド酸Aの種類をA1に固定して、A1と各種ポリアミド酸Bを配合した場合のプレチルト角および電気特性について検討した結果を示す。

1) ワニスの調整

ポリアミド酸A1およびポリアミド酸B2～B11を用

い、A1のポリマーが90重量%、各々ポリアミド酸Bが10重量%となるように配合し、さらに該混合系をNMPとBCの1対1の混合溶媒で希釈して全ポリマー濃度が3%となるように調整し塗布用ワニスとした。

2) プレチルト角測定用セルの作成およびプレチルト角の測定

実施例1と同様にプレチルト角測定用セルを作成し、プレチルト角を測定した。

3) 電気特性評価用セルの作成および消費電流値の評価
実施例1と同様に電気特性評価用セルを作成し、消費電流値の初期値および経時変化比を測定した。表4に実施例8～12および比較例9～13の結果を示す。

【0126】

【表4】

表4：各種ポリアミド酸のプリチルト角および電気特性

	ポリアミド酸	ポリアミド酸B成分の原料モル比 /モル%	プレチルト角 /度	消費電流値	
				初期値 /μA	経時 変化比
実施例8	B2/A1=10/90	B2: PMDA/PPPPCC=50/50	10.2	1.60	1.23
実施例9	B3/A1=10/90	B3: PMDA/DPPP/PPPPCC=50/32.5/17.5	6.9	1.64	1.18
実施例10	B4/A1=10/90	B4: PMDA/DPPS/PPPPCC=50/32.5/17.5	6.4	1.63	1.25
実施例11	B5/A1=10/90	B5: PMDA/DPN/PPPPCC=50/32.5/17.5	4.5	1.69	1.33
実施例12	B6/A1=10/90	B6: PMDA/CBDA/DPMP/PPPPCC=25/25/32.5/17.5	6.0	1.62	1.22
比較例9	B7/A1=10/90	B7: PMDA/DPEr/PPPPCC=50/32.5/17.5	5.2	2.03	2.23
比較例10	B8/A1=10/90	B8: PMDA/FM3307/PPPPCC=50/25/25	1.3*	—	—
比較例11	B9/A1=10/90	B9: CBDA/DPMP/PPPPCC=50/32.5/17.5	3.2*	—	—
比較例12	B10/A1=10/90	B10: BDA/DPMP/PPPPCC=50/32.5/17.5	3.1*	—	—
比較例13	B11/A1=10/90	B11: PMDA/CBDA/DPMP/PPPPCC=20/30/32.5/17.5	2.5*	1.90	1.86

注) A成分はすべてA1を使用 (A1: CBDA/BDA/DPMP=25/25/50)

*配向不良が発生した。

【0127】実施例2および実施例8～11の結果から、ポリアミド酸Bにおいて使用するジアミン成分としては、側鎖に液晶のプレチルト角を大きくすることのできる基を有するジアミン成分単独、あるいは該ジアミン成分とDPMPP、DPPP、DPPS、DPM等の成分を併用すると特に好ましいことがわかる。比較例9および10によると、エーテル基を有する2環構造のジアミン(DDEr)は電気特性の点で好ましくなく、一方シロキサン系のジアミン(FM3307)はプレチルト角が小さく液晶分子の配向性も悪いため液晶表示素子用配向膜としては不向きであることがわかる。

【0128】また、実施例12および比較例11～13の結果から、ポリアミド酸Bにおいて使用するテトラカルボン酸二無水物成分としては、PMDA等の芳香属性

分を酸成分中50モル%以上含むことが液晶分子の配向性の点で好ましいことがわかる。

【0129】

【発明の効果】液晶表示素子において、本発明のポリアミド酸組成物からなる液晶配向膜を用いることにより、適度なプレチルト角を有し、消費電流値の初期値および経時変化比が小さく、かつプロセス依存性の少ない優れた液晶表示素子を作成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の組成物におけるプレチルト角、消費電流値の初期値および経時変化比のバランスを示す本発明の領域図。横軸はポリアミド酸A1に対するポリアミド酸B1の割合を示す。

【図1】

